AUS DEM TECHNOLOG. INSTITUT DER UNIVERSITÄT BERLIN.

ÜBER DREHUNGSUMKEHRUNG UND ANOMALE ROTATIONSDISPERSION.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

AN DER

KGL. FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

VON

MARIE WRESCHNER
AUS HOHENSALZA.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

TAG DER PROMOTION: 28. JANUAR 1918.

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1918

Ref.: Herr Prof. Dr. Wehnelt.
Korref.: Herr Prof. Dr. Planck.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533920_0177

Einleitung.

Schon im Jahre 1815 fand Biot, daß auch Lösungen amorpher Körper die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Der Zufall hatte ihn zu dieser Entdeckung geführt. Dann aber hat er in 35jähriger Arbeit die Erscheinungen der optischen Aktivität planmäßig erforscht und für alle Zweige dieses großen Gebietes grundlegende Arbeiten geschaffen. Im Schlußwort seiner letzten Abhandlung[1]) spricht er die Hoffnung aus, daß die künftigen Experimentatoren sich eingehend mit der Frage beschäftigen werden, welche besondere Art der Dispersion jede aktive Substanz besitzt. „Denn dies," so führt er aus, „ist eine spezifische Eigenschaft der Substanzen und ebenso wesentlich, wie die Existenz des Drehungsvermögens selbst."

Seit Biots Zeiten ist vieles auf dem Gebiete der optischen Aktivität gearbeitet worden. Durch die Le Bel-van't Hoffsche Theorie erlangten die polarimetrischen Messungen eine ganz besondere Bedeutung. Die Erscheinungen der Rotationsdispersion jedoch wurden verhältnismäßig selten näher untersucht, obwohl seit Einführung der Landoltschen Farbenfilter eine bequeme Methode gegeben war, Licht verschiedener Wellenlängen zu erzeugen. Erst in neuester Zeit sind einige Forscher der Biotschen Anregung gefolgt und haben vor allem den Einfluß des Lösungsmittels unter besonderer Berücksichtigung der Lichtart studiert. Solche Untersuchungsn wurden

[1]) Ann. chim. phys. [3] 59, 206 (1860).

ausgeführt von Patterson[1]), Winther[2]), Walden[3]) und Grossmann in Verbindung mit Rothgiesser[4]), Landau[5]), Bloch[6]), Brauer[7]), Ascher[8]) und Grün.[9])

Im März 1914 hatte die Faraday Society die Forscher aller Länder zu einer Diskussion über optische Aktivität eingeladen. Bei dieser Tagung spielte die Rotationsdispersion eine wichtige Rolle. Tschugaeff, Bruhat, Patterson, Lowry und Grossmann haben sich zu dieser Frage geäußert.[10]) Von Lowry wurde bereits der Versuch unternommen, die Messungen über das Gebiet des sichtbaren Spektrums hinaus auszudehnen, doch sind diese Arbeiten bis jetzt noch nicht abgeschlossen.

Eine allgemeine zusammenfassende Theorie für die Erscheinungen der Rotationsdispersion gibt es zurzeit noch nicht, doch wurden bereits eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten aufgefunden.

Die meisten farblosen optisch aktiven Substanzen zeigen eine normale Rotationsdispersion, d. h. ihre spezifische Drehung steigt regelmäßig an mit abnehmender Wellenlänge. So verhalten sich Quarz, Zucker sowie viele aktive Kohlenwasserstoffe und Alkohole. Der Dispersionsquotient

$$\frac{[\alpha]_{\text{violett}}}{[\alpha]_{\text{rot}}}$$

ist für die meisten dieser Körper ungefähr = 2.

Doch schon Biot waren eine Reihe von Substanzen bekannt, bei denen die Dispersionskurven nicht regelmäßig ansteigen, sondern für irgend eine Farbe zwischen dem roten und dem violetten Ende des Spektrums ein Maximum oder ein Minimum zeigen. Manchmal wird die Nulllinie geschnitten, es tritt auch wohl für mehrere oder gar für alle Farben Achromatismus auf. In allen diesen Fällen sprechen wir von „anomaler Rotationsdispersion".

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 167 477 (1901); **81**, 1097 (1902); **87**, 313 (1905); **90**, 1839 (1907); **93**, 355, 936, 1836 (1908); **95**, 321 (1909).

[2]) Z. physik. Chem. **41**, 174 ff. (1902).

[3]) Z. physik. Chem. **17**, 245 (1895); **55**, 27 (1906); Ber. **32**, 2849 (1899); **38**, 386 (1905).

[4]) Z. physik. Chem. **73**, 148 (1908). [5]) Z. physik. Chem. **75**, 129 (1910).

[6]) Z. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. **1912**, S. 20—79.

[7]) Inaug.-Diss. Berlin 1912. [8]) Inaug.-Diss. Berlin 1912.

[9]) Inaug.-Diss. Berlin 1914.

[10]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).

Eine übersichtliche Einteilung der bis jetzt bekannten Fälle anomaler Rotationsdispersion wird von Tschugaeff gegeben. Er unterscheidet drei Hauptgruppen:

Zur ersten Gruppe rechnet er alle die Fälle, in denen anomale Dispersion dadurch verursacht wird, daß zwei oder mehr optische aktive Komponenten von verschiedenem Dispersionsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Es kann sich dabei um willkürliche Mischungen handeln — Biot experimentierte mit Gemischen von rechtsdrehendem Campher und linksdrehendem Terpentinöl —, oder die verschiedenen Komponenten können durch elektrolytische Dissoziation, Hydrolyse oder Komplexbildung entstehen.

Zur zweiten Gruppe gehören alle die Körper, bei denen die anomale Rotationsdispersion im Zusammenhang steht mit einer Absorptionsbande im Spektrum der optisch aktiven Substanz. Hierher gehören vor allem die farbigen Lösungen, z. B. Kupfer- und Chromtartrate, aber auch einzelne farblose Körper, bei denen die Absorptionsbande im ultravioletten Lichte liegt. Dieses Phänomen wurde zuerst von Cotton[1]) beschrieben, später haben Mc Dowell[2]) und Grossmann[3]) auf diesem Gebiete gearbeitet.

Die dritte und letzte Gruppe endlich umfaßt die Körper, bei denen zwei asymmetrische Komplexe im Molekül einer aktiven Substanz vorhanden sind. Bei solchen hat Tschugaeff[4]) das Auftreten anomaler Dispersion beobachtet.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Fälle gehören ausschließlich der ersten Gruppe an. In den Lösungen der Wein- und Äpfelsäure muß man mindestens zwei optisch aktive Komponenten annehmen, die ganz verschiedenes Rotationsvermögen besitzen, während die Tartrate und Malate bei Zusatz von Natronlauge Komplexsalze bilden, welche sich in optischer Hinsicht ganz anders verhalten als die normalen Salze. Beide Arten der Rotationsänderung sollen in der vorliegenden Arbeit behandelt werden.

---

[1]) Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire. Thèse, Paris 1896.

[2]) Phys. Rev. **1905**, S. 163.

[3]) Chem. Centr. **1908**, II, S. 1936; Z. physik. Chem. **72**, 93 (1910).

[4]) Ber. **44**, 2023 (1911); **45**, 2759 (1912).

Versuchsanordnung.

Die vorliegenden Versuche wurden mit derselben Apparatur ausgeführt, die schon Grossmann und Landau[1]), später Bloch, Brauer, Ascher und Grün[1]) bei ihren Studien über Rotationsdispersion benutzten.

Als Polarisationsapparat diente ein Landolt-Lippichscher Halbschattenapparat[2]) mit dreiteiligem Gesichtsfeld, welcher mittels Nonius und Lupe Ablesungen bis auf 0,01° ermöglichte. Als Lichtquelle wurde wieder die Nernst-Lampe[3]) verwendet, die von Grossmann zuerst für diese Zwecke eingeführt wurde. Sie ist wegen ihrer Helligkeit und Lichtkonzentration der früher vielfach verwendeten Auer-Lampe bei weitem vorzuziehen. Über die Lampe wurde ein Blechzylinder geschoben, welcher das Licht durch eine kreisrunde Öffnung vor den Apparat austreten ließ; vor diese Öffnung war eine Glimmerplatte gestellt, um die Wärmeentwicklung der Lampe unschädlich zu machen. Außerdem war noch ein Schirm vorhanden mit einer großen Öffnung für die Linse des Apparates und einer kleineren für die Beleuchtung der Teilkreisskala.

Der Halbschatten des Apparates wurde für alle Beobachtungen auf 10° eingestellt, da für das kurzwellige Strahlengebiet eine besondere Helligkeit notwendig ist.

Die Strahlen von verschiedenen Wellenlängen wurden mittels der Landoltschen Farbenfilter erzeugt. Die benutzten Filter sind nach ihrer Zusammensetzung und ihren optischen Schwerpunkten in nachstehender Tabelle vereinigt.

Die optischen Schwerpunkte für Nernst-Licht sind von Landau erstmalig bestimmt worden und wurden später noch von Brauer und Ascher kontrolliert. Auf die Verwendung des von Landolt angegebenen hellblauen Filters — 2 ccm Doppelgrün 0,02%, 2 ccm Kupfersulfat 15% — wurde verzichtet, weil hierbei das durchgelassene Licht sehr wenig monochromatisch ist, und dadurch die Messungen an Genauigkeit weit hinter denen in den übrigen Farben zurückbleiben. Eine

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 28, 3102 (1895).
[3]) A.E.G. Modell H 19950.

Lichtart	Dicke der Schicht in mm	Farbstoffe	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Substanz	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ für Auerlicht	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ für Nernstlicht
Rot	20	Krystallviolett 5 B O	0,005	665,9	665,3 [1]
	20	Kaliummonochromat	10,0		
Gelb	70	Kaliumbichromat	6,0	589	589,4 [2]
Grün	20	Viktoriagelb	0,25	533,2	549 [3]
	20	Kupferchlorid $CuCl_2 + 2$ aq.	60,0		
Violett	20	Krystallviolett 5 B O	0,005	448,2	449,7 [4]
	20	Kupfersulfat $CuSO_4 + 5$ aq.	15,0		

Folge dieser Ungenauigkeit ist es auch, daß bei den verschiedenen Beobachtern die Werte für den optischen Schwerpunkt des hellblauen Lichtes recht erheblich differieren.

Als Polarisationsrohre wurden die Patentröhren der Firma Schmidt & Hänsch verwendet. Bei diesen ist ein vollständiges Auffüllen der Flüssigkeit nicht erforderlich, denn durch eine Erweiterung an dem einen Ende der Röhre wird verhindert, daß die entstehenden Luftblasen in das Gesichtsfeld gelangen. Besonders bei ätzenden Flüssigkeiten ist diese Vorrichtung von großem Wert, weil hierdurch das für die Metallteile der Röhre schädliche Überlaufen verhindert wird. Zur Verwendung kamen ausschließlich Rohre von der Länge 1 dm. Diese Länge war vorher mit einer Meßmaschine nachgeprüft und bis auf wenige tausendstel Millimeter genau befunden worden. Die Temperatur des Beobachtungsraumes wurde während der Messungen konstant gehalten. Vor jeder neuen Untersuchung und Lichtart wurde der Nullpunkt des Polarisationsapparates genau kontrolliert. Es wurde stets eine Serie von vier bis sechs Ablesungen gemacht, die Differenz der einzelnen Ablesungen betrug dabei 0,02° bis höchstens 0,04°

[1] Landolt, Das opt. Drehungsvermögen. 2. Aufl., S. 388.
[2] Landolt, a. a. O. S. 377.
[3] Winther, Z. physik. Chem. 41, 196 (1902).
[4] Landolt, a. a. O. S. 389.

je nach Lichtart und Winkelgröße. In vorliegender Arbeit sind stets die Mittelwerte der beobachteten Drehungsgrößen angegeben. Die spezifische Drehung $[\alpha]$ wurde aus den abgelesenen Winkeln α berechnet nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot c};$$

l, die Länge des Beobachtungsrohres, war gegeben = 1 dm, die Konzentration c wurde durch genaue Wägungen der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Alle Werte wurden nach 24 Stunden noch einmal kontrolliert, um eine eventuelle Drehungsänderung mit der Zeit — Mutarotation — nicht zu übersehen.

Die für die Untersuchungen benutzten Chemikalien stammten von der Firma E. A. Kahlbaum und waren die reinsten, welche im Handel zu erhalten sind.

Experimenteller Teil.

I. Über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Weinsäure.

Biot[1]) untersuchte die spezifische Rotation der rechtsdrehenden Weinsäurelösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und fand dafür die empirische Formel:

$$[\alpha] = A + B.e$$

(e bedeutet hier die Gewichtsmenge Wasser in einem Teil Lösung). Aus einer Serie von 15 Lösungen, wobei e von 0,4 bis 0,95 variierte, ergaben sich für rotes Licht und die Temperatur 12,68° die Werte:

$$A = -\,1{,}1799; \quad B = +\,14{,}315.$$

Da für die Konstante A, d. h. für die spezifische Drehung der reinen Substanz, sich ein negativer Wert herausstellte, so schloß Biot, daß die Weinsäure in wasserfreiem Zustande Linksdrehung zeigen müsse. Und in der Tat gelang es ihm 1849, an Platten von fester gegossener Weinsäure Linksdrehung zu beobachten. Eine 70 mm dicke Schicht zeigte bei 15° C einen

[1]) Mémoires de l'Acad. 15, 208 (1836).

Ablenkungswinkel $= -2^0$. Diese Versuche sind in neuester Zeit von Bruhat[1]) wieder aufgenommen worden; er bestimmte die Rotationsdispersion der geschmolzenen wasserfreien Weinsäure in festem und flüssigen Zustande. Bei 180° C beobachtete er Rechtsdrehung in allen Farben und eine normal ansteigende Dispersionskurve, unter 100° zeigte sich anomale Rotationsdispersion. Das ursprünglich im Violett liegende Drehungsmaximum wandert mit sinkender Temperatur allmählich zum Rot hinüber, die Dispersionskurve kehrt sich um und liegt bei 15° C schon fast ganz im negativen Gebiet. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man annehmen, daß in konzentrierter Weinsäurelösung sowie in geschmolzener Weinsäure sich linksdrehende Molekülkomplexe bilden. Sowohl steigende Temperatur wie zunehmende Verdünnung bewirken den Zerfall dieser Aggregate. Bei hohen Temperaturen und in wäßrigen Lösungen ist daher Rechtsdrehung zu beobachten.

Bei großer Verdünnung zeigt die Weinsäure noch weitergehende Änderungen des Drehungsvermögens. Die Erklärung hierfür ist in den Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation zu suchen. Man kann annehmen, daß bei der Weinsäure das ungespaltene Molekül ein anderes Rotationsvermögen besitzt als das Ion. Hieraus erklärt sich sowohl das abweichende Verhalten der Weinsäure gegenüber ihren Salzen als auch die starke Veränderlichkeit des Drehungsvermögens bei steigender Verdünnung. In nichtwäßrigen Lösungen wird die ohnehin geringe Dissoziation der Weinsäure — nach Ostwald ist diese erst bei einer Konzentration von 0,3 g im Liter zur Hälfte dissoziiert — stark zurückgedrängt, die Rechtsdrehung wird vermindert und geht endlich in Linksdrehung über. Diese Drehungsverhältnisse bieten im allgemeinen eine Bestätigung des von van't Hoff[2]) angegebenen Gesetzes:

„Die Änderung der Rotation mit der Konzentration geht Hand in Hand mit derjenigen durch das Lösungsmittel, und zwar zeigen die Drehungen in anderen Lösungsmitteln Werte, die sich der in konzentrierter wäßriger Lösung anschließen."

[1]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I, 42 (1914). Die Bruhatschen Dispersionskurven sind im V. Teil dieser Arbeit wiedergegeben.

[2]) Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl.

In verdünnten wäßrigen Lösungen steigt die Dispersionskurve der Weinsäure regelmäßig an vom Rot zum Violett. In konzentrierten Lösungen treten Anomalien auf, die Kurve zeigt ein Maximum, dieses wandert bei wachsender Konzentration vom Violett zum Rot. Analoge Maxima beobachtete Ascher in alkoholischen Lösungen, noch deutlicher aber zeigt sich die Erscheinung, wenn Säuren als Lösungsmittel verwendet werden.

In einem geeichten Maßkölbchen von 20 ccm Inhalt wurden 2 ccm einer 20 prozent. Weinsäurelösung nacheinander mit 2, 6, 10, 14, 18 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19 bei 15°) zusammengebracht. Dann wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Auf diese Weise blieb die Konzentration der Lösung an Weinsäure immer konstant $c = 6$, während der Gehalt an Salzsäure allmählich zunahm. Die für die Rotationsdispersion gefundenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,19)	Auf ein Mol Weinsäure kommen Mole HCl		$c = 6$ Rot	Gelb	$t = 15°$ Grün	Violett
0	0	α	0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$	11,66	14,00	15,83	19,00
2	3,05	α	0,54	0,72	0,75	0,72
		$[\alpha]$	9,00	12,00	12,50	12,00
6	9,15	α	0,46	0,55	0,56	0,44
		$[\alpha]$	7,66	9,16	9,30	7,33
10	15,25	α	0,33	0,44	0,32	0,12
		$[\alpha]$	5,50	7,33	5,33	2,00
14	21,35	α	0,26	0,30	0,23	−0,02
		$[\alpha]$	4,33	5,00	3,86	−0,33
18	21,45	α	0,15	0,20	0,11	−0,22
		$[\alpha]$	2,50	3,22	1,83	−3,66

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.
1 Weinsäure + n-HCl. $c = 6$. $t = 15^0$.

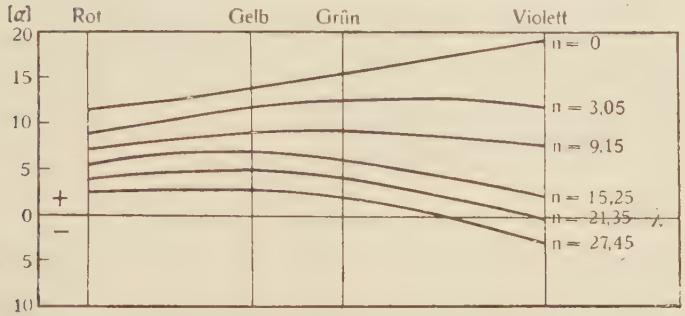


Tabelle Ia.

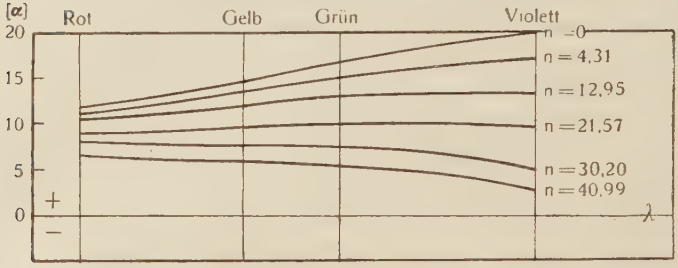
Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,14)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole HCl		$c = 3$ Rot	Gelb	$t = 15^0$ Grün	Violett
0	0	α	0,36	0,44	0,50	0,60
		$[\alpha]$	12,00	14,66	16,66	20,00
2	4,31	α	0,34	0,42	0,45	0,52
		$[\alpha]$	11,33	14,00	15,00	17,33
6	12,95	α	0,32	0,36	0,40	0,38
		$[\alpha]$	10,66	12,00	13,33	12,66
10	21,57	α	0,28	0,23	0,30	0,27
		$[\alpha]$	9,33	9,65	10,00	9,00
14	30,20	α	0,25	0,20	0,20	0,15
		$[\alpha]$	8,33	6,66	6,66	5,00
19	40,99	α	0,20	0,18	0,15	0,08
		$[\alpha]$	6,66	6,00	5,00	2,66

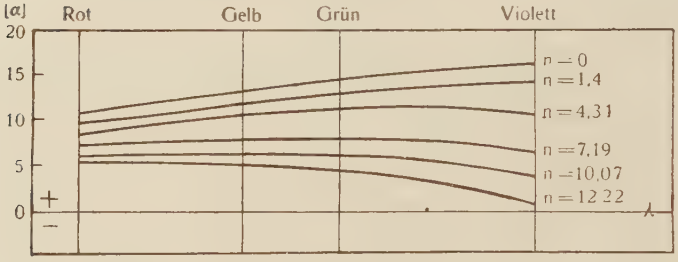
Tabelle Ib. $c = 9$.

0	0	α	1,01	1,22	1,36	1,48
		$[\alpha]$	11,22	13,55	15,11	16,44
2	1,44	α	0,90	1,10	1,20	1,30
		$[\alpha]$	10,0	12,22	13,33	14,44
6	4,31	α	0,78	0,98	1,05	0,97
		$[\alpha]$	8,66	10,88	11,66	10,77
10	7,19	α	0,67	0,75	0,77	0,60
		$[\alpha]$	7,44	8,33	8,55	6,66
14	10,07	α	0,54	0,56	0,58	0,36
		$[\alpha]$	6,00	6,22	6,44	4,00
17	12,22	α	0,50	0,48	0,44	0,07
		$[\alpha]$	5,55	5,33	4,88	0,77

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.
1 Weinsäure + n-HCl. $c = 3$.



1 Weinsäure + n-HCl. $c = 9$.



Man sieht, wie bei wachsendem Überschuß an Salzsäure die Drehungswerte allmählich sinken. Kommen 20 oder mehr Mole Salzsäure auf ein Mol Weinsäure, so ist im violetten Licht bereits Linksdrehung zu beobachten. Ein anschauliches Bild gibt die graphische Darstellung der Dispersionskurven. Die Wellenlänge des Lichtes ist als Abszisse, die spezifische Rotation als Ordinate aufgetragen. Man sieht, wie die anfangs normal ansteigende Dispersionskurve sich umkehrt. Dabei treten ausgezeichnete Werte auf. Das ursprünglich im Violett liegende Maximum wandert allmählich zum Rot hinüber. Zum Vergleich wurden noch die Dispersionskurven für verschiedene Konzentrationen aufgenommen (Tab. Ia und Ib). Das Kurvenbild ist im wesentlichen das gleiche. Wie zu erwarten war, nehmen die Drehungswerte um so schneller ab, je konzentrierter die Weinsäurelösung ist.

In derselben Weise wurde der Einfluß der Salpetersäure auf die Rotationsdispersion der Weinsäure untersucht und ein ganz analoges Resultat gefunden. Schon bei 16 Mol Salpeter-

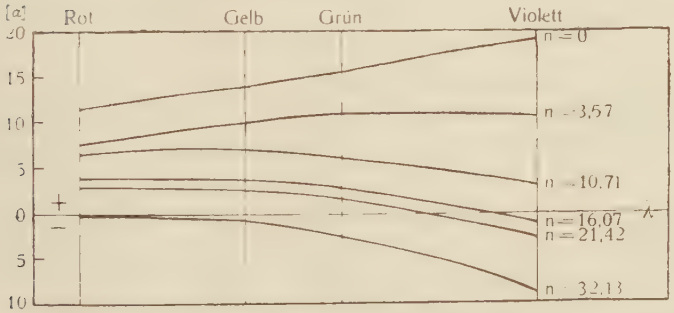
säure tritt hier im Violett Linksdrehung ein. Bei großem Salpetersäureüberschuß liegt die Kurve völlig im negativen Gebiet. Das Maximum wandert sehr schnell vom Violett zum Rot. Bei mehrstündigem Stehen wird die Weinsäure von der Salpetersäure angegriffen, die Lösung nimmt eine gelbbraune Farbe an und ist nicht mehr polarisierbar.

Tabelle II.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salpetersaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HNO_3 (sp. G. 1,395)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole HNO_3	$c = 6$ $t = 15^0$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$ 11,66	14,00	15,83	19,00
2	3,57	α 0,46	0,60	0,64	0,60
		$[\alpha]$ 7,66	10,00	10,66	10,00
6	10,71	α 0,39	0,41	0,33	0,15
		$[\alpha]$ 6,50	6,83	5,50	2,50
9	16,07	α 0,25	0,24	0,16	−0,10
		$[\alpha]$ 4,16	4,00	2,60	−1,6
12	21,42	α 0,21	0,20	0,11	−0,17
		$[\alpha]$ 3,50	3,33	1,83	−2,83
18	32,13	α 0	−0,06	−0,17	−0,54
		$[\alpha]$ 0	1,0	−2,83	−9,00

Rotationsdispersion der Weinsäure in salpetersaurer Lösung
1 Weinsäure + n-HNO_3. $c = 6$. $t = 15^0$.



Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Rotationsdispersion der Weinsäure hat schon Ascher[1]) eingehend unter-

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1912.

sucht. Zum Vergleich wurden seine Messungen auf entsprechende Verhältnisse umgerechnet und das analoge Gebiet in Tabelle III zusammengestellt. Die Dispersionskurven zeigen große Ähnlichkeit mit denen der salzsauren und salpetersauren Weinsäurelösungen. Während man aber den Überschuß an Salzsäure und Salpetersäure in den Lösungen nicht über gewisse Grenzen hinaus zu steigern vermag, kann man den Gehalt an Schwefelsäure beliebig hinaufsetzen und schließlich die Weinsäurekrystalle in reiner Schwefelsäure lösen. Hier zeigt sich ein merkwürdiges Phänomen. Die Dispersionskurve, die mit wachsendem Schwefelsäureüberschuß sich aus einer steigenden in eine fallende Kurve verwandelt hat, beginnt, wenn mehr als 27 Mol Schwefelsäure auf 1 Mol Weinsäure kommen, allmählich wieder anzusteigen. In reiner Schwefelsäure sind die Drehungswerte schließlich so hoch, wie sie noch für kein anderes Lösungsmittel gefunden wurden:

$$[\alpha]_{rot} = +\,69\,; \quad [\alpha]_{violett} = +\,158{,}8.$$

Hierbei spielen die eigentümlichen Dissoziationsverhältnisse eine Rolle, die in konzentrierten schwefelsauren Lösungen besonders von Hantzsch[1]) beobachtet wurden, und die sich durch starkes Ansteigen der Dispersionskurve auch optisch bemerkbar machen.

Tabelle III.

Rotationsdispersion der Weinsäure in schwefelsaurer Lösung (nach Ascher).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm H_2SO_4 (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole H_2SO_4	$c = 5$ $t = 20°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,62	0,73	0,85	1,04
		$[\alpha]$ 12,39	14,60	16,98	20,80
2	5,37	α 0,44	0,47	0,50	0,60
		$[\alpha]$ 8,40	9,50	10,0	12,0
4	10,74	α 0,30	0,36	0,40	0,19
		$[\alpha]$ 6,00	7,20	8,00	3,80

[1]) Z. physik. Chem. **61**, 257 (1908); **65**, 41 (1909).

Tabelle III (Fortsetzung).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm H_2SO_4 (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole H_2SO_4		$c = 5$ Rot	Gelb	$t = 20°$ Grün	Violett
6	16,11	α	0,19	0,26	0,20	0,04
		$[\alpha]$	3,50	5,20	4,00	0,80
8	21,48	α	0,16	0,15	0,12	−0,08
		$[\alpha]$	3,20	3,00	2,40	−1,60
10	26,85	α	0,13	0,12	0,06	−0,18
		$[\alpha]$	2,60	2,40	1,20	−3,60

Die Salzsäure, die Salpetersäure und bis zu einer gewissen Konzentration die Schwefelsäure üben demnach die gleiche Einwirkung auf die Rotationsdispersion der Weinsäure aus. Zum Vergleich sollte noch eine schwache organische Säure herangezogen werden. Es wurde die Essigsäure gewählt. Der Verlauf der Kurven ist im wesentlichen der gleiche wie bei den anderen Säuren, nur ist, entsprechend der viel schwächeren Dissoziation der Säure, ein größerer Überschuß erforderlich. Auch hier kehren sich die Kurven allmählich um, und es treten ausgezeichnete Werte auf. Das Maximum wandert wie immer in der Richtung der zunehmenden Wellenlänge. Linksdrehung ist jedoch nur im Violett zu beobachten und tritt auch dort erst ein, wenn mehr als 30 Mol Essigsäure auf 1 Mol Weinsäure kommen.

Tabelle IV.

Rotationsdispersion der Weinsäure in essigsaurer Lösung.

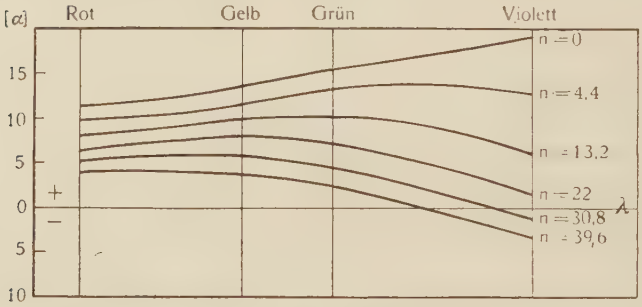
In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$		$c = 6$ Rot	Gelb	$t = 15°$ Grün	Violett
0	0	α	0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$	11,66	14,0	15,83	19,0
2	4,4	α	0,60	0,70	0,79	0,75
		$[\alpha]$	10,0	11,66	13,16	12,50
6	13,2	α	0,48	0,60	0,60	0,36
		$[\alpha]$	8,00	10,00	10,00	6,00

Tabelle IV (Fortsetzung).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$		$c = 6$ Rot	Gelb	$t = 15°$ Grün	Violett
10	22	α	0,40	0,50	0,43	0,12
		$[\alpha]$	6,66	8,33	7,16	2,0
14	30,8	α	0,32	0,35	0,24	−0,06
		$[\alpha]$	5,33	5,83	4,0	−1,0
18	33,6	α	0,26	0,22	0,17	−0,17
		$[\alpha]$	4,33	3,66	2,83	−2,83

Rotationsdispersion der Weinsäure in essigsaurer Lösung.

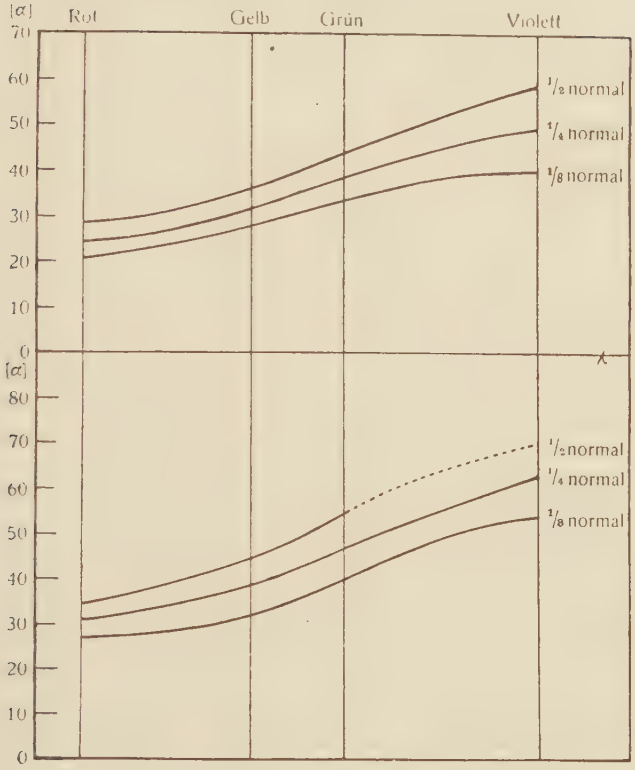
1 Weinsäure + n-Essigsäure. $c = 6$. $t = 15°$.



Bringt man Borsäure mit Weinsäure zusammen, so zeigt sich keine Verringerung, sondern im Gegenteil eine starke Erhöhung der optischen Aktivität. Auch diese Erscheinung war bereits Biot bekannt und ist von ihm untersucht worden. Man muß hier die Bildung von Bor–Weinsäureverbindungen annehmen; über die Art dieser Verbindungen und über ihre Abhängigkeit von der Temperatur haben Grossmann und Wieneke[1]) ausführlich gearbeitet, doch wurde ausschließlich gelbes Licht benutzt. Einige Dispersionskurven sind für diese Arbeit aufgenommen; sie verlaufen regelmäßig ansteigend, die Dispersionsquotienten zeigen den normalen Grenzwert.

[1]) Z. physik. Chem. **54**, 420 (1906).

Rotationsdispersion.
2 Weinsäure + 1 Borsäure. $t = 20^0$.



1 Weinsäure + 1 Borsäure.

Tabelle V.

2 Weinsäure + 1 Borsäure.

In 100 ccm Lösung sind enthalten g Weinsäure	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Borsäure		$t = 20^0$ Rot	Gelb	Grün	Violett
7,5	1,550	α	2,15	2,73	3,38	4,40
½ normal		$[\alpha]$	28,7	36,4	45,07	58,67
3,75	0,775	α	0,92	1,20	1,45	1,85
¼ normal		$[\alpha]$	24,53	32,0	38,67	49,33
1,88	0,388	α	0,39	0,53	0,64	0,75
⅛ normal		$[\alpha]$	20,8	28,33	34,13	40,0

Tabelle V (Fortsetzung).

1 Weinsäure + 1 Borsäure.

In 100 ccm Lösung sind enthalten g Weinsäure	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Borsäure		$t = 20°$ Rot	Gelb	Grün	Violett
7,5 $^1/_2$ normal	3,1	α	2,60	3,34	4,15	—
		$[\alpha]$	34,67	44,53	55,33	
3,75 $^1/_4$ normal	1,55	α	1,17	1,44	1,70	2,35
		$[\alpha]$	31,07	38,40	47,2	62,67
1,88 $^1/_8$ normal	0,775	α	0,51	0,61	0,76	1,00
		$[\alpha]$	27,2	32,5	40,53	53,33

II. Rotationsdispersion der weinsauren Salze in überschüssiger Natronlauge.

Bereits im Jahre 1873 fand Landolt, daß die molekularen Drehungen normaler Tartrate sehr nahe übereinstimmen, wenn man sie unter gleichen Bedingungen beobachtet. Die verschiedenen Atomgewichte der einzelnen Metalle spielen also bei der Molekularrotation keine Rolle. Ebenso zeigte später Oudemans[1]), daß in verschiedenen Säuren gelöste Alkaloide ein gleiches molekulares Drehungsvermögen aufweisen, welches von der Natur der angewandten Säure völlig unabhängig ist. Eine Erklärung dieser Regelmäßigkeiten wurde erst nach Aufstellung der Dissoziationstheorie von Hädrich[2]) gegeben. Er erweiterte die Landolt-Oudemanssche Regel zu dem folgenden Satz: „Das Drehungsvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion".

Das optische Verhalten der weinsauren Salze ist durch dieses Hädrichsche Gesetz bestimmt. In verdünnten Lösungen nähert sich die spezifische Drehung einem Grenzwert, und zwar ist für Natriumlicht

bei dem normalen Salz $[\alpha]_D$ annähernd = + 40
„ „ sauren „ $[\alpha]_D$ „ = + 28.

[1]) Rec. trav. chim. **1**, 18 u. 184 (1882).
[2]) Z. physik. Chem. **12**, 76 (1893).

Die genauen Werte für die einzelnen Metalle seien hier zusammengestellt[1]):

	Li	Na	K	NH_4	Mg
Normales Tartrat	38,6	39,9	43	42	41,2
Saures Tartrat .	28,5	27,5	28,3	28,5	—

Der Grenzwert $[\alpha]_D = +40$ bleibt auch bestehen, wenn das neutrale Salz in etwas überschüssiger Natronlauge gelöst ist. Bei wachsendem Laugenüberschuß, d. h. wenn mehr als 5 Mol Natronlauge auf 1 Mol Salz kommen, beginnen die Drehungswerte zu sinken und gehen endlich in das negative Gebiet über. Man muß hieraus schließen, daß bei genügendem Überschuß von Natronlauge sich ein tetrabasisches Salz bildet, welches im Gegensatz zu den rechtsdrehenden normalen Tartraten eine linksdrehende Substanz ist. Daß die Natronlauge mit einer Oxysäure wie Weinsäure Verbindungen dieser Art bilden kann, ist ganz verständlich, da man auch andere Weinsäureverbindungen kennt, in welchen vier Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. In ammoniakalischer Lösung findet diese Umsetzung nicht statt; auch große Überschüsse von Ammoniak vermögen die Rechtsdrehung des normalen Tartrates nicht zu verringern, während bei Überschuß von Natronlauge die Drehungswerte sehr rasch abnehmen. Schon Thomsen[2]) hat einige Untersuchungen darüber angestellt, doch arbeitete er ausschließlich mit Natriumlicht und polarisierte nur wenige sehr stark konzentrierte Lösungen, da es ihm lediglich darauf ankam, die Existenz des linksdrehenden komplexen Tartrates nachzuweisen. In vorliegender Arbeit sollten zum ersten Male die vollständigen Dispersionskurven aufgenommen werden, und zwar in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Weinsäure und der überschüssigen Natronlauge.

In einem geeichten Maßkölbchen von 20 ccm Inhalt wurden 2 ccm Weinsäure (30 %) nacheinander mit steigenden Mengen von Natronlauge (40 %) zusammengebracht. Die Konzentration an Weinsäure blieb so für die ganze Versuchsreihe konstant,

[1]) Landolt, Ber. **6**, 1073 (1873).
[2]) Dies. Journ. [2] **35**, 145 (1887).

$c = 3$, während auf 1 Mol Weinsäure 5—50 Mol Natronlauge kamen. Die beobachteten Werte für die Rotationsdispersion sind in Tabelle VI vereinigt.

Man sieht, wie mit wachsendem Überschuß an Natronlauge die Drehungswerte und entsprechend auch die Dispersionsquotienten allmählich sinken. Die anfangs ziemlich steile Dispersionskurve flacht immer mehr ab. Kommen 45 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so sind die Drehungswinkel für alle Farben nahezu = 0. Bei noch größerem Überschuß gelangt man in das negative Gebiet, wobei sich die steigende Kurve in eine fallende verwandelt. Es treten hierbei keine Drehungsmaxima auf, wie sie bei den sauren Lösungen beobachtet wurden, auch wird die Nulllinie von keiner Kurve geschnitten. Die Dispersionskurven verlaufen symmetrisch zur Abszisse.

Nicht nur der Überschuß an Natronlauge ist ausschlaggebend für die Bildung des komplexen Salzes, auch die Konzentration der Lösung an Weinsäure ist hierfür von großer Bedeutung. Verdoppelt man diese Konzentration, so nehmen die Drehungswerte sehr viel schneller ab, für $c = 6$ ist schon bei einem Überschuß von 25 Mol Natronlauge ausgesprochene Linksdrehung nachzuweisen.

Tabelle VI.

Rotationsdispersion. 1 Weinsäure + n-NaOH.

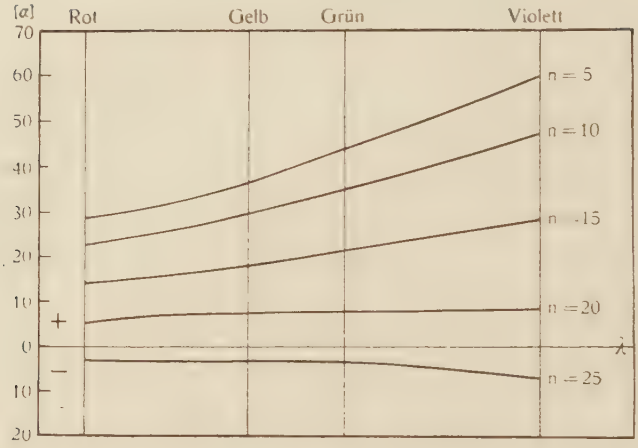
In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole NaOH	$c = 3$	$t = 20°$			$[\alpha]_{violett}$ / $[\alpha]_{rot}$
		Rot	Gelb	Grün	Violett	
2	5	α 0,97	1,20	1,44	1,96	2,02
		$[\alpha]$ 32,33	40,0	48,0	65,33	
4	10	α 0,87	1,08	1,29	1,75	2,01
		$[\alpha]$ 29,0	36,0	43,0	58,33	
6	15	α 0,80	1,00	1,15	1,60	2,00
		$[\alpha]$ 26,66	33,33	38,33	53,33	
8	20	α 0,66	0,84	1,00	1,30	1,97
		$[\alpha]$ 22,0	28,0	33,33	43,33	
10	25	α 0,58	0,69	0,82	1,10	1,89
		$[\alpha]$ 19,33	23,0	27,33	36,66	
12	30	α 0,45	0,55	0,65	0,83	1,80
		$[\alpha]$ 15,0	18,33	21,66	27,66	

Tabelle VI (Fortsetzung).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole NaOH	$c = 3$ $t = 20°$	Rot	Gelb	Grün	Violett	$\frac{[\alpha]_{violett}}{[\alpha]_{rot}}$
14	35	α	0,35	0,40	0,46	0,55	1,57
		$[\alpha]$	11,66	13,33	15,33	18,33	
16	40	α	0,20	0,24	0,27	0,29	1,45
		$[\alpha]$	6,66	8,0	9,0	9,66	
18	45	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0					
0,6 g kryst. Weinsäure gelöst in 20 ccm NaOH	50	α	−0,12	−0,17	−0,19	−0,28	1,86
		$[\alpha]$	−4,0	−5,66	−6,33	−9,33	
		$c = 6$					
4	5	α	1,75	2,20	2,68	3,60	2,06
		$[\alpha]$	29,16	36,66	44,6	60,0	
8	10	α	1,40	1,80	2,15	2,85	2,04
		$[\alpha]$	23,33	30,0	35,83	47,5	
12	15	α	0,87	1,10	1,35	1,70	1,95
		$[\alpha]$	14,5	18,33	22,5	28,33	
16	20	α	0,30	0,45	0,50	0,52	1,73
		$[\alpha]$	5,0	7,5	8,33	8,66	
20	25	α	−0,16	−0,19	−0,21	−0,45	2,8
		$[\alpha]$	−2,66	−3,16	−3,5	−7,5	

Rotationsdispersion. 1 Weinsäure + n-NaOH. $c = 3$. $t = 20°$.

1 Weinsäure + n-NaOH. $c = 6$. $t = 20°$.



Bei Verdünnung mit Wasser zeigt sich ein sofortiges Wiederansteigen der Drehungswerte, ein Beweis, wie wenig stabil die komplexe Verbindung ist. Verdünnt man statt mit Wasser mit Alkohol, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt, und man erhält erheblich niedrigere Werte als in der wäßrigen Lösung.

Die Tartrate der Erdalkalien sind in Wasser unlöslich, bei reichlichem Zusatz von Natronlauge aber geht das Calciumsalz in Lösung. Man muß hier wieder die Bildung eines komplexen Tartrats annehmen, und es gelang in der Tat, auch auf optischem Wege ein solches nachzuweisen. Zu äquivalenten Mengen Weinsäure und Calciumchloridlösung wurde Natronlauge zugesetzt. Es zeigte sich zunächst ein dichter Niederschlag von Calciumtartrat, der bei weiterem Zusatz von Natronlauge zum Teil wieder in Lösung ging. Eine völlig klare, polarisierbare Lösung war auf diese Weise nicht zu erreichen. Kam auf 1 Mol Weinsäure nur $^1/_2$ Mol Calciumchlorid, so löste sich das gebildete Calciumtartrat vollständig in überschüssiger Natronlauge. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge zeigte sich aufs neue ein Niederschlag. Genaue Grenzen für die Löslichkeit lassen sich nicht angeben, da alle möglichen äußeren Umstände eine Rolle dabei spielen, sowohl die Temperatur, bei der man die Mischung vornimmt, als auch die

Geschwindigkeit, mit der man die Natronlauge zufließen läßt. Bei zu langsamem Zutropfen scheidet sich das Calciumtartrat in fester Form aus und löst sich dann nicht mehr ganz klar auf. Dasselbe geschieht, wenn man die Mischung in einem zu engen Glaskölbchen vornimmt. Gibt man die Natronlauge schnell dazu, in einem größeren Glasgefäß unter ständigem Umschütteln, so erhält man polarisierbare Lösungen, diese bleiben auch bei tagelangem Stehen völlig klar. Beim Erwärmen fällt Calciumtartrat aus; dieses geht aber beim Abkühlen sofort wieder in Lösung.

Die optische Untersuchung zeigt Drehungswerte, die erheblich niedriger sind als bei den normalen Tartraten. Zum Vergleich seien diese Werte mit denen des sich unter denselben Bedingungen bildenden komplexen Natriumtartrates zusammengestellt.

c (auf Weinsäure bezogen) = 3.

Auf 1 Mol Weinsäure kommen 10 Mol NaOH.

2 ccm Weinsäure 30% 1 ccm $CaCl_2$ (spez. Gew. 1.20) 4 ccm NaOH 40% in 20 ccm Lösung		2 ccm Weinsäure 30% 4 ccm NaOH 40% in 20 ccm Lösung	
Rot	α 0,69	Rot	α 0,85
	$[\alpha]$ 23,0		$[\alpha]$ 28,33
Gelb . . .	α 0,95	Gelb . . .	α 1,07
	$[\alpha]$ 31,66		$[\alpha]$ 35,66
Grün . . .	α 1,13	Grün . . .	α 1,29
	$[\alpha]$ 37,66		$[\alpha]$ 43,0
Violett . . .	α 1,62	Violett . . .	α 1,83
	$[\alpha]$ 54,0		$[\alpha]$ 61,0

Während, wie vorhin gezeigt, bei den Natriumtartraten die Linksdrehung bei steigendem Überschuß von Natronlauge beständig zunimmt, macht es für das in Lösung befindliche Calciumnatriumtartrat fast gar nichts aus, ob 6, 10, 15, 20 oder 25 Mol NaOH auf 1 Mol Weinsäure kommen. Die Drehungswinkel sind fast gleich, doch zeigt sich bei 15 Mol Natronlauge in allen Farben ein Maximum. Wegen der Kleinheit der Winkelunterschiede ist es in Rot und Gelb nur schwach, in Grün und Violett deutlich nachzuweisen.

	6	10	15	22,5 Mol NaOH
Grün . . .	α 1,02 $[\alpha]$ 34	α 1,13 $[\alpha]$ 37,66	α 1,15 $[\alpha]$ 38,33	α 1,05 $[\alpha]$ 35
Violett . .	α 1,48 $[\alpha]$ 49,33	α 1,62 $[\alpha]$ 54,0	α 1,70 $[\alpha]$ 56,66	α 1,60 $[\alpha]$ 53,33

Auch wachsende Konzentration an Weinsäure beeinflußt hier die spezifische Drehung nur ganz wenig. Unter gleichen Bedingungen untersucht:

1 Weinsäure + $^1/_2$ $CaCl_2$ – 10 NaOH. $t = 15^0$.

$c = 3$				$c = 6$			
Rot	$[\alpha]$ 23,0	Gelb	$[\alpha]$ 31,66	Rot	$[\alpha]$ 22,16	Gelb	$[\alpha]$ 29,16
Grün	$[\alpha]$ 37,66	Violett	$[\alpha]$ 54	Grün	$[\alpha]$ 35,16	Violett	$[\alpha]$ 52,0

Ein ausgezeichneter Wert war auch hier vorhanden und wieder besonders im Grün und Violett nachzuweisen:

	6	10	12 Mol NaOH
Grün	α 2,06 $[\alpha]$ 34,33	α 2,11 $[\alpha]$ 35,16	α 1,99 $[\alpha]$ 33,16
Violett	α 3,00 $[\alpha]$ 50,00	α 3,12 $[\alpha]$ 52,00	α 2,95 $[\alpha]$ 49,16

Das Strontiumtartrat verhält sich ähnlich wie das Calciumtartrat, doch ist es noch schwerer in Lösung zu bringen. Erst wenn 3 Mol Weinsäure auf 1 Mol Strontiumsalz kommen, erhält man eine klare, polarisierbare Lösung. Die Werte für die spezifische Drehung sind annähernd gleich denen des komplexen Calciumtartrats.

Das Bariumtartrat war auch bei größerem Weinsäureüberschuß nicht in alkalische Lösung zu bringen.

Magnesiumtartrat. Bringt man äquivalente Mengen von Weinsäure und Magnesiumsalzlösung zusammen und gibt Natronlage dazu, so bildet sich zunächst ein dichter weißer Niederschlag von Magnesiumtartrat, der sich im Überschuß von Natronlauge wieder löst. Die klare Lösung trübt sich aber bald wieder, nach einiger Zeit fällt Magnesiumhydroxyd

aus, und zwar kommt dieser Niederschlag um so schneller und intensiver, je größer der Überschuß an Natronlauge ist. Wurden 3 Mol Weinsäure auf 1 Mol Magnesiumsalz gegeben, so erhielt man Lösungen, die stundenlang völlig klar und polarisierbar blieben. Nach 24 Stunden zeigte sich allerdings auch eine beginnende Trübung. Beim Erhitzen erhielt man sofort milchige Trübung, dann einen dichten Niederschlag, der sich beim Abkühlen nicht mehr löste.

6 ccm Weinsäure 30 % 2 ccm $MgSO_4$ 49 % 10 ccm NaOH 40 % } in 20 ccm Lösung		6 ccm Weinsäure 30 % 10 ccm NaOH 40 % } in 20 ccm Lösung	
$c = 9$		$c = 9$	
Rot	α 2,55 $[\alpha]$ 28,33	Rot	α 1,95 $[\alpha]$ 21,66
Grün . . .	α 4,20 $[\alpha]$ 46,66	Grün . . .	α 2,80 $[\alpha]$ 31,11

Durch die beschränkte Löslichkeit sind weitere Variationsmöglichkeiten für den Versuch nicht gegeben. Es läßt sich auf diese Weise nur die Bildung eines komplexen rechtsdrehenden Magnesiumalkalitartrates feststellen, das anscheinend eine ziemlich große positive spezifische Drehung besitzt.

Zinktartrat. Äquivalente Mengen von Weinsäure und Zinksulfat lösen sich in überschüssiger Natronlauge.

Tabelle VII.

1 Weinsäure + 1 $ZnSO_4$ + n-NaOH. $c = 3$. $t = 15°$.

n		Rot	Gelb	Grün	Violett
10	α	0,94	1,16	1,47	1,99
	$[\alpha]$	31,33	38,66	49,0	63,0
25	α	0,58	0,75	0,90	1,24
	$[\alpha]$	19,33	25,00	30,00	41,33
40	α	0,25	0,28	0,29	0,33
	$[\alpha]$	8,33	9,33	9,66	11,0

Vergleicht man diese Werte mit der Rotationsdispersion von reiner Weinsäure in überschüssiger Natronlauge, so zeigt sich, daß diese Kurven ganz symmetrisch verlaufen. Die Über-

einstimmung wird vollständig, wenn man berücksichtigt, daß bei Zusatz von Zinksulfat Natronlauge zur Neutralisation des Sulfats und des sich bildenden Zinkats verbraucht wird. Das Zink übt also keinen nachweisbaren optischen Einfluß aus, es bildet anscheinend kein komplexes Tartrat, sondern geht als Zinkat in Lösung.

Calciumtartrat ist auch in großen Überschüssen von Natronlauge unlöslich; in Ammoniak ist es löslich, die spezifische Drehung zeigt dann in allen Farben die Werte der normalen Tartrate. Erst bei sehr großen Überschüssen von Ammoniak werden die Drehungswinkel etwas kleiner, doch ist dieser Einfluß nur ganz unbedeutend.

Ceronitrat und Weinsäure, in äquivalenten Mengen zusammengebracht, lösen sich in überschüssiger Natronlauge klar auf. Doch war die Lösung von gelbgrüner Farbe, wodurch die Ablesungen im gelben und grünen Licht sehr erschwert, im violetten Licht völlig unmöglich gemacht wurden. Im Rot waren genaue Ablesungen möglich, und es zeigte sich, daß in diesem Falle sehr große Drehungswinkel auftreten.

Weinsäure und Ceronitrat in äquivalenten Mengen; auf 1 Mol Weinsäure 10 Mol NaOH. $c = 3$. $t = 15°$.

Rot		Gelb		Grün	
α	1,26	α	1,75	α	2,10
$[\alpha]$	42	$[\alpha]$	58	$[\alpha]$	80

Weiterer Überschuß von Natronlauge verringerte die Werte nur wenig. Kamen 40 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so war

Rot		Gelb		Grün	
α	1,15	α	1,60	α	2,20
$[\alpha]$	38,33	$[\alpha]$	53,33	$[\alpha]$	73,33

Auch von der Konzentration waren die Drehungswinkel unabhängig. Mutarotation wurde nicht beobachtet. Die Lösung blieb auch bei tagelangem Stehen völlig klar. Beim Erhitzen fiel erst nach längerer Zeit ein Niederschlag aus.

III. Über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Äpfelsäure.

Zu den organischen Pflanzensäuren, welche die Ebene des polarisierten Lichtes drehen, gehört, wie schon Pasteur fand, auch die Äpfelsäure. Er bezeichnete sie als linksaktive Sub-

stanz. Als eine solche kann die Äpfelsäere mit demselben Rechte angesehen werden, mit dem man die Weinsäure als rechtsdrehend bezeichnet. Ebenso wie bei der Weinsäure ist die spezifische Drehung der Äpfelsäure sehr stark von der Konzentration abhängig. Man kann bei ihr in wäßriger Lösung Linksdrehung, Inaktivität und auch Rechtsdrehung nachweisen. Wie Schneider[1]) zeigte, beträgt bei der Konzentration

$$c = 5; \quad [\alpha]_D = -2{,}62;$$
$$c = 34{,}24; \quad [\alpha]_D = 0;$$
$$c = 70; \quad [\alpha]_D = +3{,}2.$$

Zur Erklärung muß man auch hier wieder annehmen, daß mehrere optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen vorhanden sind. Über die Natur dieser Komponenten ist Genaueres noch nicht bekannt. Bei starker Konzentration ist die Bildung von Molekülaggregaten wahrscheinlich; in sehr verdünnten Lösungen spielt sicherlich die elektrolytische Dissoziation eine Rolle. Dem ungespaltenen einfachen oder komplexen Molekül wäre in diesem Falle Rechtsdrehung zuzuschreiben, während das Äpfelsäureion die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht. In nichtwäßrigen Lösungen ist also ein Übergang der Dispersionskurve aus dem negativen in das positive Gebiet zu erwarten, wobei sich die fallende Kurve allmählich in eine steigende verwandelt. Diese Annahme wurde im allgemeinen durch Versuche bestätigt, nur ist es auffallend, daß in alkoholischen Lösungen statt der erwarteten Rechtsdrehung eine bedeutende Verstärkung der Linksdrehung auftritt [Ascher[2]), Nasini und Gennari[3])]. Nasini und Gennari glauben diese Erscheinungen durch chemische Einwirkung — Beginn einer Ätherifikation — erklären zu können. Werden Säuren als Lösungsmittel verwendet, so zeigt sich sofort eine deutliche Rechtsdrehung, die mit wachsendem Säureüberschuß sehr schnell ansteigt.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei der Weinsäure, und es ergaben sich ganz analoge Resultate. Schon bei geringem Säureüberschuß wurde Rechts-

[1]) Ann. Chem. **207**, 257 (1896).
[2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

drehung und eine normal ansteigende Kurve erreicht. Bei dem Übergang aus dem negativen in das positive Gebiet traten wieder ausgezeichnete Werte auf, jedoch waren sie hier hier wegen der schnellen Umwandlung nicht so gut zu beobachten wie bei der Weinsäure. Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen und Kurventafeln zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,19)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole HCl		$c = 6$ Rot	Gelb	$t = 15°$ Grün	Violett
0	0	α	−0,10	−0,12	− 0,15	− 0,16
		$[\alpha]$	−1,66	−2,0	− 2,5	− 2,66
1	1,36	α	−0,06	−0,09	− 0,05	+ 0,03
		$[\alpha]$	−1,0	−1,5	− 0,8	+ 0,5
2	2,72	α	0	+0,02	+ 0,03	+ 0,11
		$[\alpha]$	0	+0,33	+ 0,5	+ 1,83
6	8,16	α	+0,11	+0,16	+ 0,19	+ 0,35
		$[\alpha]$	+1,83	+2,66	+ 3,16	+ 5,83
10	13,60	α	+0,20	+0,29	+ 0,34	+ 0,60
		$[\alpha]$	+3,33	+4,83	+ 5,66	+10,0
14	19,04	α	+0,30	+0,40	+ 0,44	+ 0,72
		$[\alpha]$	+5,0	+6,66	+ 7,33	+12,0
18	24,48	α	+0,37	+0,54	+ 0,50	+ 0,90
		$[\alpha]$	+6,16	+9,0	+10,0	+15,0
HCl (spez. Gew. 1,14)			$c = 9.$		$t = 22°$	
0	0	α	−0,13	−0,17	− 0,19	− 0,11
		$[\alpha]$	−1,44	−1,88	− 2,11	− 1,22
2	1,28	α	−0,06	−0,04	0	+ 0,05
		$[\alpha]$	−0,66	−0,44	0	+ 0,55
6	3,84	α	+0,11	+0,17	+ 0,21	+ 0,33
		$[\alpha]$	+1,22	+1,88	+ 2,33	+ 3,66
10	6,40	α	+0,17	+0,28	+ 0,38	+ 0,58
		$[\alpha]$	+1,88	+3,11	+ 4,22	+ 6,44
16	10,24	α	+0,34	+0,45	+ 0,58	+ 0,83
		$[\alpha]$	+3,77	+5,00	+ 6,44	+ 9,22

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salzsaurer Lösung.

1 Äpfelsäure + n-HNO_3. $c = 6$. $t = 15°$.

Tabelle IX.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salpetersaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HNO_3 (sp. Gew. 1,395)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole HNO_3		$c = 6$ Rot	Gelb	$t = 15°$ Grün	Violett
0	0	α	−0,10	− 0,12	− 0,15	− 0,16
		$[\alpha]$	−1,66	− 2,0	− 2,5	− 2,66
2	3,19	α	0,04	0	+ 0,02	+ 0,15
		$[\alpha]$	−0,66	0	+ 0,33	+ 2,5
6	9,57	α	+0,12	+ 0,18	+ 0,24	+ 0,45
		$[\alpha]$	+2,0	+ 3,0	+ 4,0	+ 7,5
10	15,95	α	+0,22	+ 0,34	+ 0,41	+ 0,72
		$[\alpha]$	+3,5	+ 5,6	+ 6,83	+12,0
14	22,33	α	+0,32	+ 0,45	+ 0,52	+ 0,85
		$[\alpha]$	+5,33	+ 7,5	+ 8,66	+14,16
18	28,71	α	+0,40	+ 0,60	+ 0,69	+ 1,18
		$[\alpha]$	+6,66	+10,0	+11,5	+19,66

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salpetersaurer Lösung.
1 Äpfelsäure + n-HNO_3. $c = 6$. $t = 15°$.

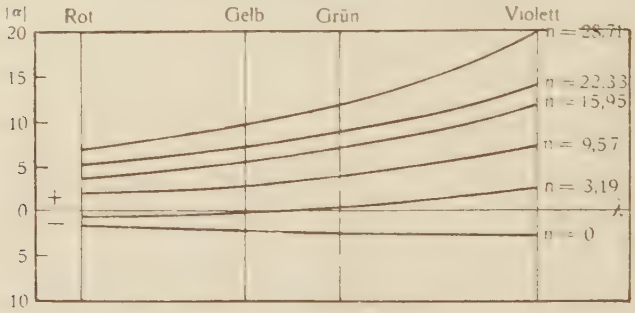


Tabelle X.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in schwefelsaurer Lösung (nach Ascher).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm H_2SO_4 (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole H_2SO_4	$c = 5$		$t = 20°$	
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,10	0,12	0,15	− 0,22
		[α] −2,00	−2,40	− 3,00	− 4,40
2	4,81	α +0,04	+0,07	+ 0,11	+ 0,17
		[α] +0,80	+1,40	+ 2,20	+ 3,40
4	9,62	α +0,15	+0.18	+ 0,24	+ 0,39
		[α] +3,00	+3,60	+ 4,80	+ 7,90
6	14,43	α +0,22	+0,28	+ 0,38	+ 0,61
		[α] +4,40	+5,60	+ 7,60	+12,20
8	19,24	α +0,25	+0,33	+ 0,42	+ 0,69
		[α] +5,00	+6,60	+ 8,40	+13,80
10	20,05	α +0,31	+0,37	+ 0,51	+ 0,78
		[α] +6,20	+7,40	+10,20	+15,70
12	28,86	α +0,37	+0,46	+ 0,57	+ 0,97
		[α] +7,4	+9,2	+11,5	+19,4

Salzsäure und Salpetersäure zeigen in ihrem Einfluß völlige Analogie. Auch die Schwefelsäure verhält sich ganz ähnlich, aber wieder nur bis zu einer gewissen Konzentration. Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure beginnen die Kurven all-

mählich zu sinken, in reiner Schwefelsäure zeigt die Apfelsäure die stärkste Linksaktivität, die ihr erreichbar ist:

$$[\alpha]_{rot} = -27; \quad [\alpha]_{violett} = -60{,}4.$$

Die maximale Rechtsdrehung ist hier schon bei einem Überschuß von nur 12 Mol Schwefelsäure erreicht.

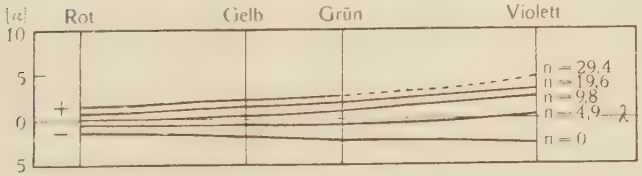
Zusatz von Eisessig beeinflußt die Rotationsdispersion in demselben Sinne, nur ist entsprechend der viel schwächeren Säure ein größerer Überschuß erforderlich. Bei starkem Essigsäureüberschuß aber trübt sich die Lösung und ist nicht mehr polarisierbar.

Tabelle XI.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in essigsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$	$c = 6$ $t = 15°$ Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α −0,10	−0,12	−0,15	−0,16
		$[\alpha]$ −1,66	−2,0	−2,5	−2,66
2,5	4,9	α −0,02	−0,02	−0,03	+0,03
		$[\alpha]$ −0,33	−0,33	−0,5	+0,5
5	9,8	α 0	+0,04	+0,06	+0,14
		$[\alpha]$ 0	+0,66	+1,0	+2,33
10	19,6	α +0,04	+0,08	+0,10	+0,18
		$[\alpha]$ +0,66	+1,33	+1,66	+3,00
15	29,4	α +0,08	+0,12	+0,15	—
		$[\alpha]$ +1,33	+2,0	+2,5	—

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in essigsaurer Lösung.
1 Äpfelsäure + n-$C_2H_4O_2$. $c = 6$. $t = 15°$.



Durch Zusatz von Borsäure wird, ebenso wie bei der Weinsäure, Verstärkung der Aktivität erreicht. Über die entstehenden chemischen Verbindungen und ihre Abhängigkeit von der

Temperatur wurde von Grossmann und Wieneke[1]) gearbeitet: einige wenige Dispersionskurven sind von Nasini und Gennari[2]) aufgenommen. Nasini und Gennari behaupten, daß durch Zusatz von Borsäure die Anomalien in den Dispersionskurven der Weinsäure verschwinden, während bei der Äpfelsäure die Unregelmäßigkeiten in der Dispersion nicht beseitigt werden. Diese Aussage ist nicht zutreffend. Nasini und Gennari arbeiteten mit sehr konzentrierten Äpfelsäurelösungen, denen sie ganz geringe Mengen von Borsäure hinzufügten. Auf 1 Mol Äpfelsäure kam höchstens $^1/_{10}$ Mol Borsäure. Durch Einwirkung der Borsäure wurde allerdings die Linksdrehung verstärkt, doch lag die Dispersionskurve immer noch sehr nahe der Nulllinie, also in einem Gebiet, wo für gewöhnlich Anomalien auftreten, wenn zwei aktive Komponenten von verschiedenem Dispersionsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Näheres hierüber ist in Teil V dieser Arbeit ausgeführt. Arbeitet man mit genügend großen Mengen von Borsäure, so entfernt sich die Dispersionskurve weiter von der Nulllinie und nähert sich immer mehr dem normalen Verlauf.

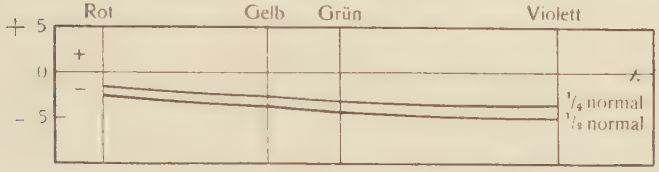
Tabelle XII.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure bei Zusatz von Borsäure.

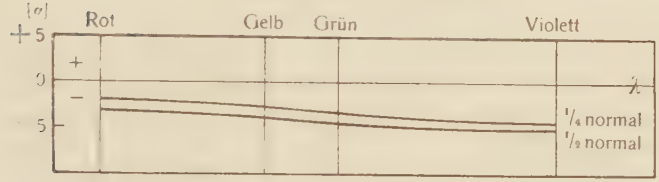
In 100 ccm Lösung sind enthalten g Äpfelsäure	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Borsäure		$t = 20°$ Rot	Gelb	Grün	Violett
2 Äpfelsäure + 1 Borsäure						
6,7 $^1/_2$-normal	1,55	α	−0,16	−0,25	−0,29	−0,34
		$[\alpha]$	−2,39	−3,7	−4,33	−4,62
3,35 $^1/_4$-normal	0,775	α	−0,05	−0,09	−0,10	−0,11
		$[\alpha]$	−1,5	−2,69	−3,0	−3,28
1 Äpfelsäure + 1 Borsäure						
6,7 $^1/_2$-normal	3,10	α	−0,23	−0,25	−0,30	−0,35
		$[\alpha]$	−3,43	−3,7	−4,47	−5,22
3,55 $^1/_4$-normal	1,55	α	−0,08	−0,09	−0,12	−0,15
		$[\alpha]$	−2,39	−2,69	−3,58	−4,48

[1]) Z. physik. Chem. **54**, 420 (1906).
[2]) Z. physik. Chem. **19**, 130 (1896).

Rotationsdispersion der Äpfelsäure bei Zusatz von Borsäure.
2 Äpfelsäure + 1 Borsäure. $t = 20°$.



1 Äpfelsäure + 1 Borsäure.



IV. Rotationsdispersion des äpfelsauren Natriums in überschüssiger Natronlauge.

Die spezifische Drehung der äpfelsauren Salze ist in weit höherem Grade von der Konzentration und der Temperatur abhängig als die der Tartrate. Erst bei starker Verdünnung wird ein negativer Grenzwert erreicht.

Da die Äpfelsäure außer den beiden Carboxylgruppen auch ein Hydroxyl enthält, war zu erwarten, daß sie bei Übersättigung mit Natronlauge sich ähnlich wie die Weinsäure verhalten würde. Das Experiment hat diese Vermutung bestätigt. Löst man das Natriummalat in überschüssiger Natronlauge, so wird die Linksdrehung vermindert, bei genügendem Überschuß tritt Rechtsdrehung ein.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der Weinsäure, und es ergaben sich völlig analoge Resultate. Äpfelsäure (30%) und Natronlauge (40%) wurden zusammengebracht. Die anfangs fallende Kurve flacht allmählich ab, nähert sich asymptotisch der Nulllinie und geht dann mehr und mehr steigend in das positive Gebiet über. Doch läßt sich der Laugenüberschuß nicht beliebig weit steigern. Kommen mehr als 35 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so beginnt sich die Lösung zu trüben und ist nicht mehr polarisierbar.

Ebenso wie bei dem weinsauren Salz ist auch hier die Konzentration der Lösung von großer Bedeutung. Bei stärkerem Äpfelsäuregehalt tritt die Rechtsdrehung erheblich früher ein.

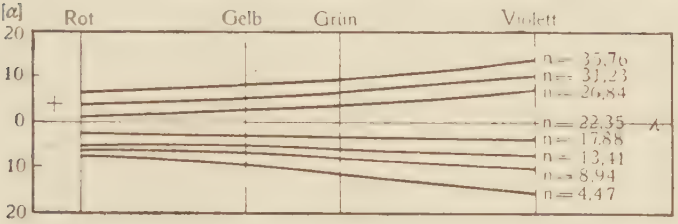
Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen vereinigt. Die Kurven zeigen große Ähnlichkeit mit denen der weinsauren Salze. Zusatz von Ammoniak übt keinen Einfluß aus, auch große Überschüsse von Ammoniak vermögen die Linksdrehung des normalen Salzes nicht zu verringern.

Tabelle XIII.

Rotationsdispersion. 1 Äpfelsäure + n-NaOH.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole NaOH		Rot	Gelb	Grün	Violett
			$c = 3$		$t = 15^0$	
1, 2	2,23—4,47	α	−0,22	−0,28	− 0,39	− 0,45
		$[\alpha]$	7,33	-9,33	11,0	15,0
4	8,94	α	−0,18	−0,20	− 0,24	− 0,30
		$[\alpha]$	−6,0	−6,66	− 8,0	−10,0
6	13,41	α	−0,15	−0,17	− 0,19	− 0,21
		$[\alpha]$	−5,0	−5,66	− 6,33	− 7,0
8	17,88	α	−0,08	−0,09	− 0,10	− 0,10
		$[\alpha]$	−2,66	−3,0	− 3,33	− 3,33
10	22,35	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0				
12	26,84	α	+0,05	+0,10	+ 0,12	+ 0,23
		$[\alpha]$	+1,66	+3,33	+ 4,00	+ 7,66
14	31,29	α	+0,13	+0,16	+ 0,19	+ 0,30
		$[\alpha]$	+4,33	+5,33	+ 6,33	+10,0
16	35,76	α	+0,20	+0,25	+ 0,29	+ 0,43
		$[\alpha]$	+6,66	+8,33	+ 9,33	+14,33
			$c = 6$			
2	2,23	α	−0,43	−0,54	− 0,65	− 0,78
		$[\alpha]$	−7,16	−9,00	−10,83	−13
4	4,47	α	−0,36	−0,42	− 0,48	− 0,59
		$[\alpha]$	−6,0	−7,0	− 8,0	− 9,83
6	6,7	α	−0,30	−0,32	− 0,36	− 0,40
		$[\alpha]$	5,0	5,33	6,0	6,66
10	11,18	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0				
14	15,65	α	+0,24	+0,31	+ 0,38	+ 0,59
		$[\alpha]$	+4,0	+5,16	+ 6,33	+ 9,83

Rotationsdispersion. 1 Äpfelsäure + n-NaOH. $c = 3$. $t = 15°$.



V. Zur Frage der anomalen Rotationsdispersion.

Die vorstehend gezeichneten Kurvenbilder zeigen untereinander weitgehende Analogien. Bei der Weinsäure und ihren Salzen sehen wir, wie eine anfangs normal ansteigende Dispersionskurve langsam abflacht, sich umkehrt und schließlich in eine normal abfallende Kurve verwandelt wird. Bei der Äpfelsäure und ihren Salzen ist umgekehrt die Umwandlung einer fallenden in eine steigende Kurve gegeben. Bei dieser Umkehr sind Anomalien zu beobachten: Maximal- und Minimalwerte, starkes Abflachen der Kurve, Achromatismus; doch treten alle diese Erscheinungen ausschließlich in der Nähe des Nullpunktes auf. In einer gewissen Entfernung von der Inaktivitätslinie sowohl im positiven wie im negativen Gebiet ist der Verlauf der Kurven wieder normal. Der Dispersionsquotient nähert sich dann immer mehr dem Grenzwert 2. Gibt man zu den Wein- und Äpfelsäurelösungen steigende Mengen inaktiver Säuren hinzu, so zeigen die Dispersionskurven in der Nähe des Nullpunktes Maximal- und Minimalwerte, auch wird die Nulllinie verschiedentlich geschnitten. Etwas anders verhalten sich die alkalischen Lösungen der Tartrate und Malate. Hier flachen die Dispersionskurven immer mehr ab, um sich schließlich asymptotisch der Nulllinie zu nähern. Überall aber zeigt sich, daß die Anomalien immer und ausschließlich in der Nähe des Nullpunktes auftreten.

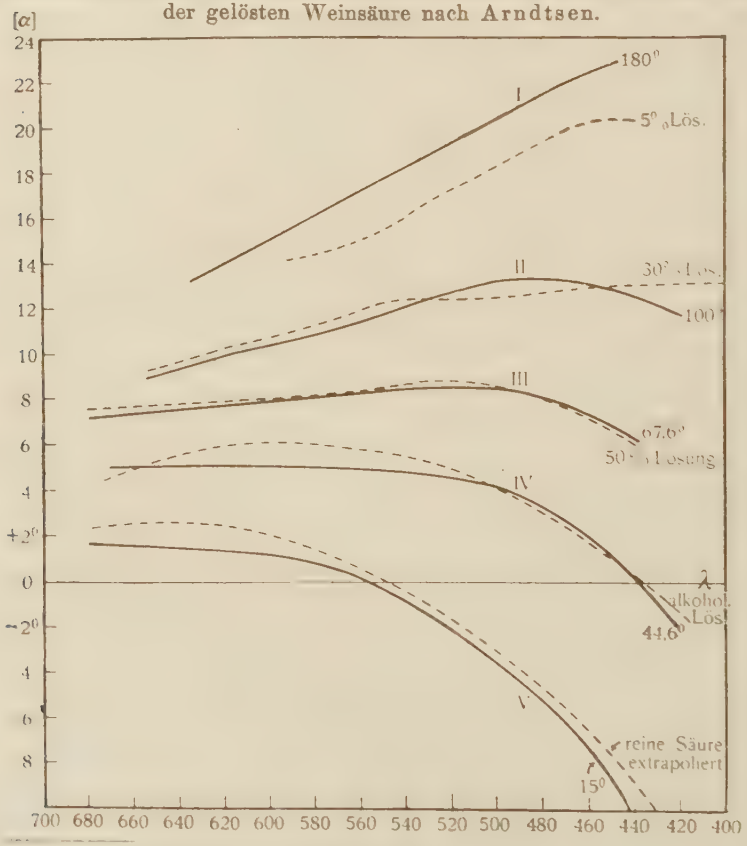
Aus der Literatur über die Rotationsdispersion lassen sich noch eine Reihe von Beispielen für dieselbe Erscheinung zitieren.

Nehmen wir die bereits erwähnten Messungen von Bruhat[1]) über die Rotationsdispersion der Weinsäure. Die Bruhatschen

[1]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).

Kurven sind auf nachstehender Tafel gezeichnet. Die ausgezogenen Kurven zeigen das Verhalten der geschmolzenen wasserfreien Weinsäure bei verschiedenen Temperaturen. Die punktierten Kurven stammen von Arndtsen[1]) und geben die Werte für die Rotationsdispersion der Weinsäure in mehr oder weniger konzentrierten wäßrigen und alkoholischen Lösungen. Die Analogien beider Kurvenscharen sind in die Augen fallend. Die obersten Kurven zeigen normal ansteigenden Verlauf, in der Nähe des Nullpunktes treten Maximalwerte auf. Schließlich wird die Nulllinie geschnitten, die schneidenden Kurven zeigen anomal große Dispersionsquotienten.

Rotationsdispersion der geschmolzenen Weinsäure nach Bruhat und der gelösten Weinsäure nach Arndtsen.



[1]) Ann. chim. phys. **54**, 403 (1858).

Grossmann und Brauer[1]) studierten die Inversion, welche das l-Menthon durch Kochen erfährt und nahmen die Dispersionskurven der verschiedenen Menthone auf. Auch hier wurden in der Nähe des Nullpunktes Anomalien beobachtet. Kurve I verläuft noch völlig normal $\frac{[\alpha]_0}{[\alpha]_r} = 1{,}92$. Bei II tritt ein Minimum im hellblauen Lichte auf, bei III und IV wird die Nulllinie geschnitten. Die Dispersionsquotienten der folgenden Kurven sind zunächst noch sehr groß, nähern sich aber mit wachsender Entfernung vom Nullpunkt immer mehr dem normalen Werte.

Inversion des l-Menthons durch Kochen nach Brauer.

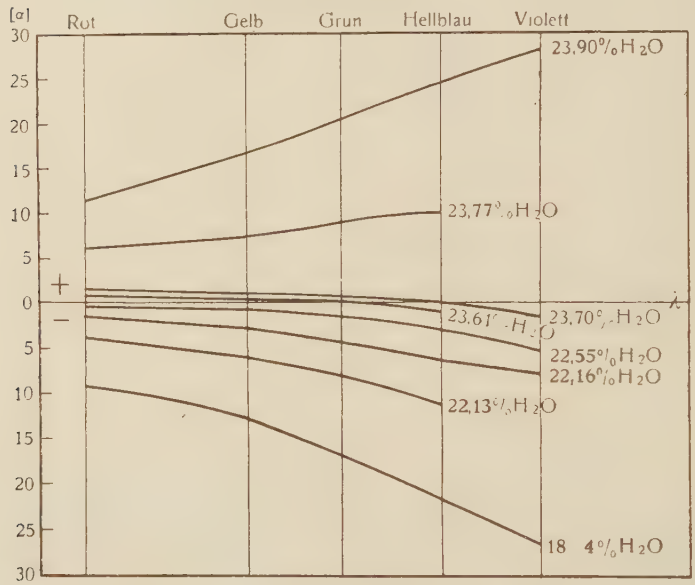
Das optische Verhalten des äpfelsauren Dimethyls wurde von Grossmann und Landau[2]) eingehend untersucht. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und organische Säuren wurden als Lösungsmittel verwendet, immer zeigte sich die Tendenz, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren und in das positive Gebiet überzuführen. Dabei ist immer in der Nähe des Nullpunktes anomale Rotationsdispersion zu beobachten. Sehr großes Zahlenmaterial ist in der zitierten Arbeit gegeben.

Ein gutes Beispiel für die allmähliche Richtungsumkehr der Dispersionskurven bietet auch die Arbeit von Gennari[3]) über Mischungen von Eisessig und Nicotin in wäßriger Lösung. Die beiden aktiven Komponenten, durch deren Zusammen-

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1912.
[2]) Z. physik. Chem. **75**, 129 (1910).
[3]) Z. physik. Chem. **19**, 130 (1896).

wirken die anomale Dispersion und Drehungsumkehr hervorgebracht wird, sind hier das rechtsdrehende Nicotinacetat und das linksdrehende freie Nicotin, die in wechselnden Verhältnissen in den Lösungen enthalten sind. Ein anschauliches Bild dieser Verhältnisse ist durch die graphische Darstellung gegeben. In unmittelbarer Nähe des Nullpunktes treten auch hier wieder abnorm große Dispersionsquotienten auf.

Gennari. Äquimolekulare Mischung von Nicotin und Eisessig in wäßriger Lösung.



Ein besonders interessanter Fall der Drehungsumkehr wurde von Gernez[1]) entdeckt. Er brachte Äpfelsäure und Natriummolybdat zusammen und bestimmte die Drehungswerte für gelbes Licht. Wachsende Mengen des Natriummolybdats erzeugten zuerst Zunahme der ursprünglichen Linksdrehung bis zu einem Maximum. Dann wurde Abnahme der Linksdrehung und Übergang in Rechtsdrehung beobachtet; die Rechtsdrehung vermindert sich wieder, geht nochmals in Linksdrehung über

[1]) Zusammenstellung bei Landolt. Das opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 223.

und so fort. Die Nulllinie wird dabei dreimal geschnitten. Die chemische Ursache dieser Umwandlung sowie die Abhängigkeit der sich bildenden Komplexsalze von der Temperatur wurde von Grossmann und Pötter[1]) eingehend studiert. Dispersionskurven waren für diesen Fall noch nicht aufgenommen, doch mußte man nach den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit Kurvenumkehr und Anomalien in der Nähe des Nullpunktes voraussehen. Das Experiment hat diese Vermutung bestätigt.

Es wurde bei derselben Konzentration gearbeitet, die Gernez angewandt hatte ($c = 9{,}3$). Krystallisierte Äpfelsäure und reines Natriummolybdat wurden zusammen abgewogen und gelöst. Die Drehungswerte in der Nähe des Umkehrpunktes sind in Tabelle XIV zusammengestellt.

Die ursprünglich normal abfallende Kurve flacht ab in der Nähe des Nullpunktes; Minimalwerte treten auf, die Inaktivitätslinie wird geschnitten. In einiger Entfernung vom Nullpunkt ist wieder eine normal ansteigende Kurve zu beobachten. Ganz dieselbe Erscheinung zeigt sich bei dem zweiten Umkehrpunkte.

Tabelle XIV.

Rotationsdispersion. 20 ccm Äpfelsäure ($c = 9{,}3$) + n g Na_2MoO_4.

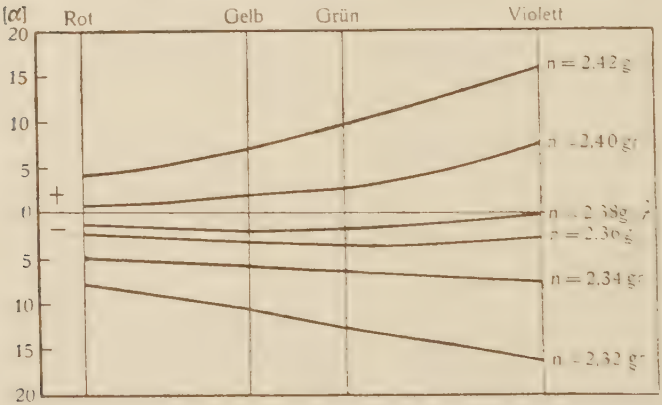
In 20 ccm Äpfelsäure sind enthalten g Na_2MoO_4	1. Umkehrpunkt. $t = 25°$.			
	Rot	Gelb	Grün	Violett
2,32	α −0,75	− 1,00	− 1,22	− 1,50
	$[\alpha]$ −8,06	−10,75	−13,1	−16,13
2,34	α −0,45	− 0,56	− 0,62	− 0,70
	$[\alpha]$ −4,84	− 6,02	− 6,66	− 7,53
2,36	α −0,22	− 0,30	− 0,35	− 0,25
	$[\alpha]$ −2,37	− 3,23	− 3,76	− 2,69
2,38	α −0,13	− 0,20	− 0,16	0
	$[\alpha]$ −1,4	− 2,15	− 1,72	0
2,40	α +0,05	+ 0,20	+ 0,25	+ 0,70
	$[\alpha]$ +0,54	+ 2,15	+ 2,69	+ 7,53
2,42	α +0,40	+ 0,65	+ 0,88	+ 1,50
	$[\alpha]$ +4,3	+ 7,0	+ 9,46	+16,13

[1]) Z. physik. Chem. **56**, 577 (1906).

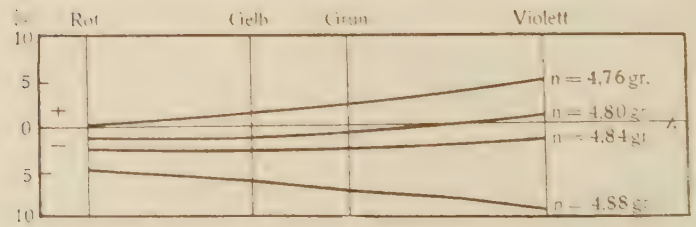
Tabelle XIV (Fortsetzung).

In 20 g Äpfelsäure, $c = 9{,}3$, sind enthalten g Na_2MoO_4		2. Umkehrpunkt. $t = 25°$. Rot	Gelb	Grün	Violett
4,76	α	0	+0,13	+0,20	+0.45
	$[\alpha]$	0	+1,4	+2,15	+4,84
4,80	α	−0,12	−0,14	−0,08	+0,05
	$[\alpha]$	−1,29	−1,51	−0,86	+0,54
4,84	α	−0,23	−0,25	−0,24	−0,15
	$[\alpha]$	−2,47	−2,69	−2,58	−1,61
4,88	α	−0,45	−0,58	−0,69	−0,87
	$[\alpha]$	−4,84	−6,24	−7,42	−9,35

20 ccm Äpfelsäure ($c = 9{,}3$) + n-g Natriummolybdat. $t = 25°$.



$t = 22°$.



In all den hier betrachteten Fällen müssen wir annehmen, daß zwei oder mehr optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen in den untersuchten Lösungen vorhanden sind. Sind diese in wechselnden Verhältnissen gemischt, so gehen die Dispersionskurven allmählich aus dem positiven in das negative Gebiet über oder umgekehrt. Betrachtet man die Kurvenscharen im Zusammenhang, so erscheint es durchaus nicht anomal, daß dabei in der Nähe des Nullpunktes Maximal- und Minimalwerte auftreten oder die Kurve stark abflacht. Die Bezeichnung „anomale Rotationsdispersion" ist in diesem Falle nicht glücklich gewählt, und man täte vielleicht besser, einer Anregung von Lowry[1]) zu folgen und nicht normale und anomale, sondern „einfache und zusammengesetzte Rotationsdispersion" zu unterscheiden. Lowry macht diesen Vorschlag auf Grund mathematischer Betrachtungen. Er zeigt, daß die normale Rotationsdispersion durch die einfache Drudesche Formel[2]) dargestellt werden kann,

$$\delta = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_1^2},$$

während für die Fälle der anomalen Dispersion eine Summenformel angewendet werden muß:

$$\delta = \sum' \frac{k_n}{\lambda^2 - \lambda_n^2}.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden Untersuchungen angestellt über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Weinsäure. Das ungespaltene einfache oder komplexe Weinsäuremolekül dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, das Weinsäureion ist rechtsdrehend. Durch Zusatz von Säuren wird die Dissoziation zurückgedrängt (wenn keine Komplexbildung erfolgt, wie bei der Borsäure). Die anfänglich normal ansteigende Dispersionskurve kehrt sich dann allmählich um und verwandelt sich in eine fallende Kurve. Bei dieser Um-

[1]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).
[2]) Drude, 3. Aufl., S. 403.

kehr treten Maximalwerte auf; die Maxima wandern mit steigendem Säureüberschuß in der Richtung der zunehmenden Wellenlänge.

2. Löst man das normale rechtsdrehende Natriumtartrat in überschüssiger Natronlauge, so bildet sich ein linksdrehendes tetrabasisches Salz. Die Bildung dieses Komplexsalzes ist abhängig von der Konzentration der Lösung an Weinsäure und von dem Laugenüberschuß. Bei wachsenden Mengen von Natronlauge flacht die zuerst normal ansteigende Dispersionskurve allmählich ab, berührt asymptotisch die Nulllinie und geht schließlich fallend in das negative Gebiet über.

3. Die Tartrate der Erdalkalien sowie des Magnesiums, Zinks, Cadmiums und Cers wurden in derselben Weise untersucht. Bei Calcium, Strontium, Magnesium und Cer wurde die Bildung von Komplexsalzen beobachtet, deren optisches und chemisches Verhalten von dem der normalen Tartrate zum Teil erheblich abwich.

4. Es wurde der Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Äpfelsäure untersucht. Bei der Äpfelsäure muß man für das ungespaltene einfache oder komplexe Molekül Rechtsdrehung, für das Ion Linksdrehung annehmen. Durch Zusatz von Säuren wird die Dissoziation zurückgedrängt, ganz entsprechend wie bei der Weinsäure. Die fallende Kurve geht hier bei der Drehungsumkehr sehr schnell in eine steigende über.

5. Das normale linksdrehende Natriummalat wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und die Bildung eines rechtsdrehenden Komplexes beobachtet. Die Dispersionskurven flachen allmählich ab und gehen endlich mehr und mehr steigend in das positive Gebiet über. Die Kurven verlaufen ähnlich wie bei dem weinsauren Natrium.

6. Der Vergleich der aufgenommenen Kurvenscharen zeigt, daß die sogenannte anomale Rotationsdispersion (d. h. Maximal- und Minimalwerte, starkes Abflachen der Kurven oder Achromatismus) auftritt, wenn zwei optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Die Dispersionskurven gehen dann allmählich aus dem positiven in das negative Gebiet über oder umgekehrt. Aus

der Literatur über die Rotationsdispersion wurde eine Reihe von Beispielen für dieselbe Erscheinung angeführt und gezeigt, daß die Anomalien immer und ausschließlich in der Nähe der Nulllinie auftreten. Betrachtet man die Kurvenscharen im Zusammenhang, so erscheint ihr Verlauf durchaus nicht anomal; man täte daher besser, einer Anregung von Lowry zu folgen und nicht „normale und anomale", sondern „einfache und zusammengesetzte Rotationsdispersion" zu unterscheiden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Technologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. Wichelhaus, dem Direktor dieses Instituts, sage ich für sein stetes Wohlwollen und Entgegenkommen meinen besten Dank.

Die Anregung zu dieser Arbeit hat Herr Professor Dr. H. Grossmann gegeben. Ihm möchte ich auch an dieser Stelle ganz besonders herzlichen Dank aussprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir bei Ausführung der Arbeit stets hat zuteil werden lassen.

Lebenslauf.

Am 20. September 1887 wurde ich, Marie Wreschner, in Hohensalza geboren als Tochter des Bankiers Jakob Wreschner und seiner Ehefrau Paula geb. Borinski. Ich gehöre der jüdischen Religion an. Im Herbst 1888 siedelten meine Eltern mit mir nach Berlin über. Ich besuchte zunächst das Berliner städtische Dorotheen-Lyceum, welches ich Ostern 1904 mit dem Abgangszeugnis verließ. Im Oktober 1908 trat ich in die Strinzschen Gymnasialkurse für Frauen (gegründet von Helene Lange) ein und bestand im September 1911 die Reifeprüfung am Kaiser Wilhelms-Realgymnasium zu Berlin. Ich studierte dann Physik, Chemie und Philosophie, hauptsächlich in Berlin, aber auch je ein Semester in München, Freiburg und Heidelberg. Vom Oktober 1916 bis August 1917 war ich im Technologischen Institut der Universität Berlin mit meiner Doktorarbeit beschäftigt. Die Promotionsprüfung bestand ich in Berlin am 1. November 1917.

Während meiner Studienzeit hörte ich Vorlesungen und besuchte Praktika folgender Herren Professoren: von Baeyer, Becker, Diels, Erdmann, Friedländer, Graetz, Großmann, Hahn, Heffter, Himstedt, Lenard, Nernst, Planck, Riehl, Rubens, Schwarz, Wehnelt, v. Wilamowitz, Wölfflin.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.